

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-022650

(43)Date of publication of application : 25.01.1990

(51)Int.Cl.

G03C 7/34

(21)Application number : 63-173247

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 11.07.1988

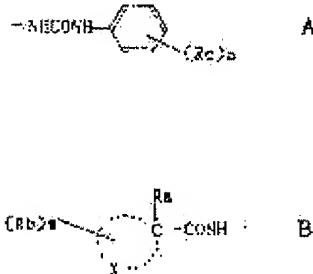
(72)Inventor : MIZUKURA NOBORU
MIURA AKIO
KIDA SHUJI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photographic sensitive material high in sensitivity and capable of forming a cyan image high in density by incorporating a phenolic cyan coupler having specified groups at the 2- and 5-positions.

CONSTITUTION: The phenolic cyan coupler has the group represented by formula A at the 2-position and the group represented by formula B at the 5-position, and in these formulae A and B, Ra is H or the like; each of Rb and Rc is a substituent and optionally same or different when m and n is ≥ 2 ; X is a nonmetallic atomic group necessary to form a 4-7 membered ring; m is 0-4; n is 0-5; and when n is 1-5 and Rc is substituted at the p-position to the ureido group, Rc is halogen or the like, thus permitting the obtained photosensitive material to be high in sensitivity and to form a cyan image high in density.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-22650

⑫ Int. Cl.⁵
G 03 C 7/34識別記号
7915-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)1月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特願 昭63-173247

⑯ 出願 昭63(1988)7月11日

⑰ 発明者 水倉 登 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑰ 発明者 三浦 紀生 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑰ 発明者 木田 修二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑰ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲



(上述の基中、Raは水素原子又はアルキル基を、Rb及びRcは置換基を、Xは4～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を、mは0～4を、nは0～5を表し、m及びnが2以上のとき、各Rb及びRcは同一でも異なっていてもよく、nが1～5であって上記ウレイド基に対してp位にRcが存在するときは、該Rcはハロゲン原子、アルキルスルホニル基又はトリフルオロメチル基である。)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は2位にウレイド基を有する新規なフェノール系シアンカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

ハロゲン化銀カラー写真感光材料では、一般に感光性ハロゲン化銀に露光を与えた後、発色現像処理を行い、酸化された芳香族第一級アミン現像主葉と色素形成カプラーを反応させて色素を形成させる。

シアンカプラーとしてはフェノールの2位に置換フェニルウレイド基を有するシアンカプラーが開発され、広く使用されてきている。これらのカプラーは例えば特開昭56-65134号、同57-204543号、同57-204544号、同57-204545号、同60-108217号等に記載されている。これらのカプラーは形成されるシアン色素の色調が優れていることが特徴である。さらに優れた点として、疲労した漂白浴あるいは漂白定着液を用いても色素濃度が低下しない

ということが挙げられる。

しかしながら写真感光材料の高感度化、処理の条件変動に対する写真性能の安定化という近年大きくなってきた要求に対しては、従来知られていたシアンカブラーでは充分満足できなくなつた。

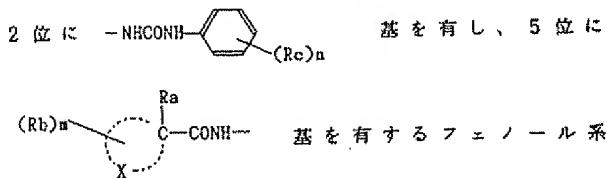
(発明の目的)

本発明の第一の目的は、高感度で、かつ高濃度のシアン画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第二の目的は、基準の処理条件から変動した条件下で処理しても濃度低下を起こしにくいハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明の目的は、下記構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成された。



キシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばトリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基等)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基等)等が挙げられる。

Rb で表される置換基としては、例えばハロゲン原子(例えば塩素、臭素等)、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、カルボキシル、アルキル基(例えば、メチル、エチル、 t-ブチル 、 t-アミル 、ドデシル、オクタデシル等の直鎖又は分岐のアルキル基)、シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基等)、アルキルカルボニルアミノ基(例えばウンデシルカルボニルアミノ基等)、

シアンカブラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

上述の基中、 Ra 及水素原子又はアルキル基を、 Rb 及び Rc は置換基を、 X は4~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を、 m は0~4を、 n は0~5を表し、 m 及び n が2以上のとき、各 Rb 及び Rc は同一でも異なっていてもよく、 n が1~5であって上記ウレイン基に対してp-位に Rc が存在するときは、該 Rc はハロゲン原子、アルキルスルホニル基又はトリフルオロメチル基である。

Ra で表されるアルキル基としては、例えばメチル、プロピル、 t -アミル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、1-メチル- t -ブタデシル等の直鎖又は分岐のものが挙げられ、好ましくは炭素数1~20のものである。 Ra で表されるアルキル基は、置換基を有するものを含み、置換基としては例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アリール基(例えばトリル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばヘキサデシルオ

アリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばドデシルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホンアミド基(例えばジメチルアミノスルホンアミド基等)、アリールアミノスルホンアミド基(例えばアニリノスルホンアミド基等)、アルキルカルバモイル基(例えばヘキサデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基等)、アリールアミノスルホニル基(例えば5-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド基、4-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホニル基(例えばブチルアミノスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、複素環オキシカルボニル基、カルバモイルオキシ基(例えばオクチルカルバモイルオキシ基)等が挙げられ、

これら R_b で表される置換基は、更に置換基を有するものも含む。

R_c として表される置換基としては、前記 R_b で表される置換基として例示したものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキルスルホニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

X で表される 4 ~ 7員環を形成するのに必要な非金属原子群としては、炭素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子が好ましいものとして挙げられ、形成される炭素環又は複素環は単環又は 2 ~ 3 環の縮環を形成していくてもよい。

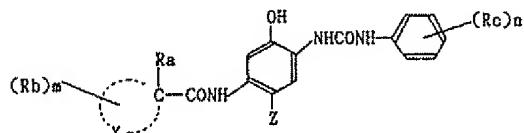
炭素環としては、シクロアルカン、シクロアルケン、有機炭化水素（例えばシクロブタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン環等）等が挙げられ、複素環としては、例えばラクトン環、ピロリドン環、ピロリジン環、1,4-エボキシシクロヘキセン環等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサン環又はブチロラクトン環である。

p-ブタンスルホンアミドフェノキシ、p-カルボキシフェノキシ基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-カルボキシフェニルチオ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、2-ヒドロキシエチルチオ基等）、複素環チオ基（例えば1-エチルテトラゾール-5-チオイル、2-ピリジルチオ基等）、複素環基（例えば1-ピラゾリル、1-イミダゾリル、2,5-ピラゾリンジオン-1-イル基等）、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

次に前記のシアンカブラーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明において好ましいシアンカブラーは、下記一般式 [I] で示されるものである。

一般式 [I]



式中、Ra、Rb、Rc 及び X は、前述のものと同様であり、m は 1 ~ 3 であり、n は 0 ~ 2 である。m 及び n が 2 以上のとき、各 Rb 及び Rc は同一でも異なっていてもよく、Rc がウレイド基に対し p-位に存在するときは、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基又はトリフルオロメチル基である。

Z は、水素原子または発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

Z の具体例としては、水素原子、ハロゲン原子（例えば弗素、塩素、臭素原子等）、アミノ基（例えばアミノ、アシルアミノ、ジアシルアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ基等）、アゾ基、アリールオキシ基（例えば p-メトキシフェノキシ、

	Z	H	H	-Cl	H
R					
A					
カブラー	1	2	3	4	



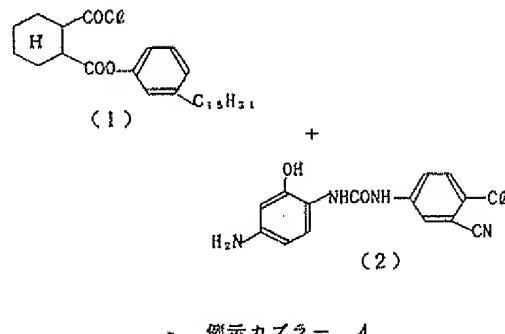
カブラー	A	R	Z
5			$-OCH_2-$
6			$-OCH_2COOCH_3$
7			$-OCH_2-$
8			$-OCH_2COOCH_3$
9			$-SCH_2CH_2COOH$

カブラー	A	R	Z
10			$-OCH_2-$
11			$-S-$
12			$-OCH_2CH_2SO_2CH_3$
13			$-OCH_2CONHCH_2CH_2OH$

カブラー	A	R	Z
14			$-S-$
15			$-N=N-$
16			$-O-$
17			$-NaO_3S-$

次に本発明のシアノカブラーの具体的合成例を示す。

合成例（例示カブラー4の合成）



10.0 gの(2)を酢酸エチル200mlに溶解し、N,N-ジメチルアニリン4.8gを加え、更に15.8gの(1)を加え室温で3.5時間反応させた。反応液は水洗後、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトニトリルより再結晶して例示カブラー4を17.7g(72%)得た。目的物の構造は、IR, NMR及びマススペクトルにて同定した。

本発明において前記本発明のシアンカブラーをハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクロジルホスフェート、ジノニルフェノール等のごとき高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオニ酸等のごとき低沸点溶媒との混合液に本発明のシアンカブラーをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

本発明のシアンカブラーの添加量は通常ハロゲン化銀1モル当たり 1.0×10^{-3} モル～1.0モル、好みしくは 5×10^{-3} モル～ 8×10^{-3} モルの範囲である。

本発明のシアンカブラーは単独で使用しても2種以上を併用してもかまわない。更に本発明のシアンカブラー以外のシアンカブラーを併用してもかまわない。

層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色かぶり防止剤、現像促進剤、現像遮延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、パライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

(実施例)

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例1

表-1に示すような本発明のシアンカブラーお

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、かぶり防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カブラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカーラードカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、かぶり剤、かぶり防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルタ層、ハレーション防止

および比較のカブラーを各々級1モルに対して0.1モルずつ採り、カブラー重量の1倍量のフタル酸ジブチルおよび3倍量の酢酸エチルを加え60℃に加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB(アルキルナタレンスホネット、デュポン社製)の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1,200mlと混合し、超音波分散機で乳化分散し乳化物を得た。次いで、この分散液を赤感性汎臭化銀乳剤(汎化銀6モル%含有)4kgに添加し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液(水:メタノール=1:1)120mlを加え、下引きされた透明なポリエステルベース上に塗布乾燥し試料1～10を作製した(塗布銀量20mg/100cm²)。

このようにして得られた試料を常法に従ってウエッジ露光を行った後、以下の現像処理を行った結果を表-1に示す。

(現像処理工程)

発色現像	38°C	3分15秒
漂白	38°C	4分20秒

水洗	38°C	3分15秒	20% 硫酸を用いて、pH10.06に調整する。
定着	38°C	4分20秒	(漂白液組成)
水洗	38°C	3分15秒	エチレンジアミン四酢酸鉄
安定化	38°C	1分30秒	アンモニウム塩 100.0g
乾燥	47°C ± 5°C	16分30秒	エチレンジアミン四酢酸 10.0g

各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

〔発色現像液組成〕

炭酸カリウム	30.0g	水を加えて1ℓとし、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH3.5に調整する。
炭酸水素ナトリウム	2.5g	
亜硫酸カリウム	5.0g	
臭化カリウム	1.3g	
溴化カリウム	2.0mℓ	
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g	
塩化ナトリウム	0.6g	
ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム	2.5g	
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩	4.8g	
水酸化カリウム	1.2g	
水を加えて全量1ℓとし、水酸化カリウム又は		

水を加えて1ℓとする。

表-1

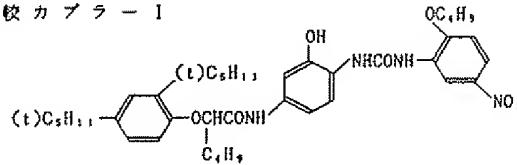
試料No.	シアンカブラー	相対感度 ¹⁾	最高濃度 ²⁾
1	比較カブラー-1	100	100
2	" 2	97	103
3	" 3	102	105
4	" 4	101	98
5	" 5	103	104
6	例示カブラー-1	105	125
7	" 2	104	126
8	" 4	108	128
9	" 6	116	136
10	" 8	115	130

1) 相対感度は、かぶり濃度 + 0.11 の濃度を与える露光量の逆数で比較カブラー-1を用いた試料1を100とした。

2) 最高濃度は試料No.1を100とした相対値で示したものである。

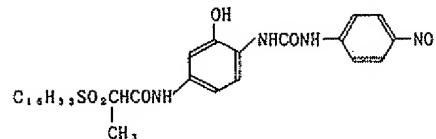
表-1からわかる様に本発明に係る試料は感度が高く、最高濃度も良好であることが明らかである。

比較カブラー-1



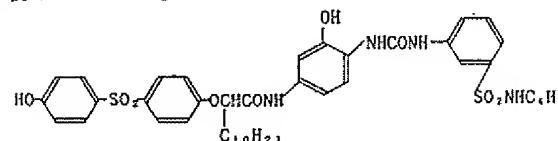
(特開昭57-204545号記載の化合物)

比較カブラー-2



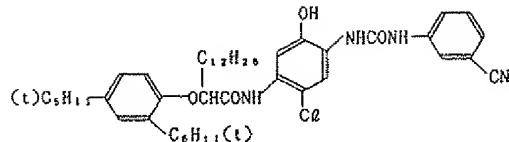
(特開昭59-105644号記載の化合物)

比較カブラー-3



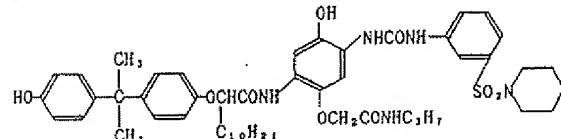
(特開昭58-42045号記載の化合物)

比較カプラー4



(特開昭57-204544号記載の化合物)

比較カプラー5



(特開昭57-204545号記載の化合物)

実施例2

実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り 1 g/m^2 当りのものを示す。又、ハロゲン化銀は銀に換算して示した。

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料IIを作製した。

銀1モルに対して0.003モル

D I R 化合物(D-1)…

銀1モルに対して0.0015モル

D I R 化合物(D-2)…

銀1モルに対して0.002モル

乾燥膜厚 3.5 μm

第4層：高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RH-1)

平均粒径(r) $0.5 \mu\text{m}$, AgI 3.0モル%を含むAgBrIからなる

単分散乳剤(乳剤Ⅰ：分布の広さ 12%)

…銀塗布量 1.3 g/m^2

増感色素I…

銀1モルに対して 3×10^{-4} モル

増感色素Ⅱ…

銀1モルに対して 1.0×10^{-4} モル

シアンカプラー(比較カプラー-1)…

銀1モルに対して0.02モル

カラードシアンカプラー(CC-1)…

銀1モルに対して0.0015モル

D I R 化合物(D-2)…

試料-1(比較)

第1層：ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 3 μm

第2層：中間層 (I.L.)

2,5-ジ-t-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 μm

第3層：低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層(RL-1)

平均粒径(r) $0.30 \mu\text{m}$, AgI 3 モル%を含むAgBrIからなる単分散乳剤(乳剤Ⅱ：分布の広さ 12%)…銀塗布量 1.8 g/m^2

増感色素I…

銀1モルに対して 6×10^{-4} モル

増感色素Ⅱ…

銀1モルに対して 1.0×10^{-4} モル

シアンカプラー(比較カプラー-1)…

銀1モルに対して0.06モル

カラードシアンカプラー(CC-1)…

銀1モルに対して0.001モル

乾燥膜厚 2.5 μm

第5層：中間層 (I.L.)

第2層と同じ、ゼラチン層。

乾燥膜厚 1.0 μm

第6層：低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GL-1)

乳 剂 Ⅰ … 銀塗布量 1.5 g/m^2

増感色素Ⅲ…

銀1モルに対して 2.5×10^{-4} モル

増感色素Ⅳ…

銀1モルに対して 1.2×10^{-4} モル

マゼンタカプラー(M-1)…

銀1モルに対して0.050モル

カラードマゼンタカプラー(CM-1)…

銀1モルに対して0.009モル

D I R 化合物(D-1)…

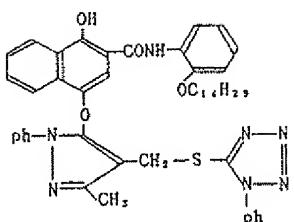
銀1モルに対して0.0016モル

D I R 化合物(D-3)…

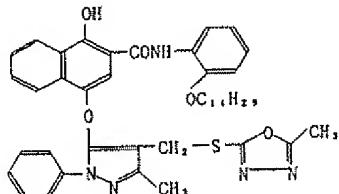
銀1モルに対して0.0030モル

乾燥膜厚 3.5 μm

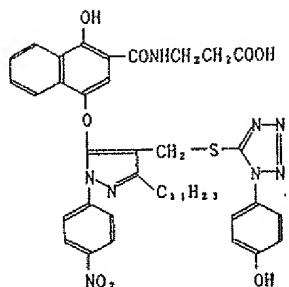
D - 1



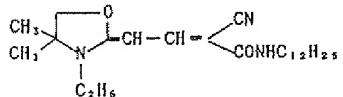
D - 2



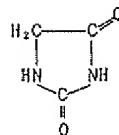
D - 3



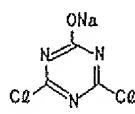
U V - 2



H S - 1



H - 1



次に、試料11において、第3層及び第4層のシアンカブラー（比較カブラーI）を表-2に示す如くおきかえ、試料12～20を作成した。

このようにして得られた各試料を通常の方法でウェッジ露光した後、下記により現像処理を行った。結果を表-2に示す。

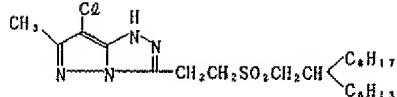
発色現像液組成

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)-アニリン

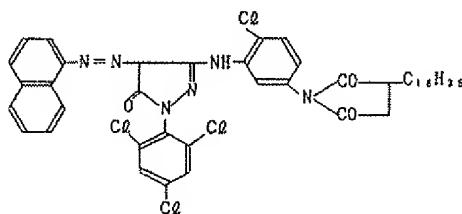
硫酸塩 4.75g

無水亜硫酸ナトリウム 4.25g

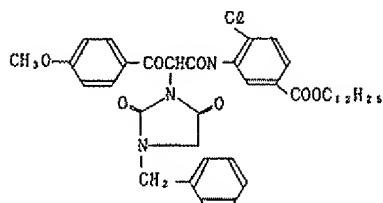
M - 1



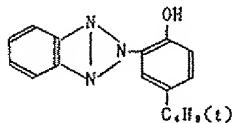
C M - I



Y - 1



U V - 1



ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩 2.0g

無水炭酸カリウム 37.5g

臭化ナトリウム 1.3g

ニトリロ三酢酸3ナトリウム塩（1水塩）

2.5g

水酸化カリウム 1.0g

水を加えて1Lとし、pH10.06及び9.76に、それぞれ調整した発色現像液〔I〕及び〔II〕を用意した。

漂白液組成

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム

100.0g

エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム

10g

臭化アンモニウム 150.0g

冰酢酸 10.0g

水を加えて1Lとし、pH6.0に調整する。

定着液組成

チオ硫酸アンモニウム50%水溶液 162mL

無水亜硫酸ナトリウム 12.4g

水を加えて1ℓとし、pH6.5に調整する。

安定化液組成

ホルマリン37%水溶液	5.0mℓ
コニダックス(コニカ株式会社株製)	
	7.5mℓ

水を加えて1ℓとする。

現像処理工程(38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定浴	1分30秒



表 - 2

試料No.	シアンカブラー	相対感度 ¹⁾	処理変動性 ²⁾	かぶり
11	比較カブラー-1	100	75	0.14
12	" 2	95	80	0.13
13	" 3	103	78	0.15
14	" 4	100	81	0.16
15	" 5	104	80	0.15
16	例示 3	105	92	0.05
17	" 4	107	91	0.06
18	" 6	113	95	0.04
19	" 7	108	93	0.06
20	" 13	109	93	0.05

1) 相対感度は、かぶり濃度 + 0.11の濃度を与える露光量の逆数で比較カブラー-1を用いた試料11を100とした。

2) 処理変動性 = $\frac{\text{発色現像液}[II] \text{を用いた時の最大濃度}}{\text{発色現像液}[I] \text{を用いた時の最大濃度}} \times 100(\%)$

表 - 2 から明らかな様に本発明に係る試料は感度が高く、低pHの現像処理でも充分な発色性を有し、かつ、かぶりが低いことが明らかとなった。

又、試料20の例示シアンカブラー-13の代わりに5, 9, 10, 11, 16を用いた場合も、本発明の効果が認められた。